



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/44	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/19208 (43) Date de publication internationale: 12 novembre 1992 (12.11.92)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH92/00082</p> <p>(22) Date de dépôt international: 27 avril 1992 (27.04.92)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 1249/91-2 26 avril 1991 (26.04.91) CH</p> <p>(71)(72) Déposant et inventeur: BAUDET, Pierre [CH/CH]; 15, ch. de Passoret, CH-1234 Vessy (CH).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), RU, SE (brevet européen), US.</p>		<p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avec revendications modifiées et déclaration</i></p> <p>Date de publication des revendications modifiées et déclaration: 21 janvier 1993 (21.01.93)</p>
<p>(54) Title: N-PHENYL-BENZAMIDES PROVIDING PROTECTION FROM THE HARMFUL EFFECTS OF ULTRAVIOLET LIGHT</p> <p>(54) Titre: LES N-PHENYL-BENZAMIDES PROTECTEURS CONTRE LES EFFETS NOCIFS DE LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>N-phenyl-benzamides may be used as sun filters or sun screens for UV-A, UV-B and UV-AB in cosmetic and medical compositions, or as agents for protecting foodstuffs and materials from deterioration by ultraviolet light.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Les N-phényl-benzamides peuvent être utilisés comme filtres solaires, écrans solaires UV-A, UV-B et UV-AB dans les préparations cosmétiques et médicales. Les N-phényl-benzamides peuvent être des agents de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dégradations provoquées par la lumière ultra-violette.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	MI	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/44	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/19208 (43) Date de publication internationale: 12 novembre 1992 (12.11.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH92/00082 (22) Date de dépôt international: 27 avril 1992 (27.04.92) (30) Données relatives à la priorité: 1249/91-2 26 avril 1991 (26.04.91) CH (71)(72) Déposant et inventeur: BAUDET, Pierre [CH/CH]; 15, ch. de Passoret, CH-1234 Vessy (CH). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), RU, SE (brevet européen), US.		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: N-PHENYL-BENZAMIDES PROVIDING PROTECTION FROM THE HARMFUL EFFECTS OF ULTRAVIOLET LIGHT (54) Titre: LES N-PHENYL-BENZAMIDES PROTECTEURS CONTRE LES EFFETS NOCIFS DE LA LUMIERE ULTRA-VIOLETTE (57) Abstract N-phenyl-benzamides may be used as sun filters or sun screens for UV-A, UV-B and UV-AB in cosmetic and medical compositions, or as agents for protecting foodstuffs and materials from deterioration by ultraviolet light. (57) Abrégé Les N-phényl-benzamides peuvent être utilisés comme filtres solaires, écrans solaires UV-A, UV-B et UV-AB dans les préparations cosmétiques et médicales. Les N-phényl-benzamides peuvent être des agents de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dégradations provoquées par la lumière ultra-violette.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brsil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 92/00082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 5 A61K7/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 863 007 (P.L. WARNER) 28 January 1975 see claims	1-16
X	CH,A,342 700 (KNOLL AG CHEMISCHE FABRIKEN) 29 December 1955 see claims	1-16
X	US,A,2 874 090 (D.X. KLEIN) 17 February 1959 see claims	1-16
X	US,A,3 175 950 (M.E. ABRAHAM) 30 March 1965 see claims	1-16
	--- -/-	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 1992 (25.09.1992)

Date of mailing of the international search report

14 October 1992 (14.10.1992)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 92/00082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, No. 391 (C-537)(3238) 18 October 1988 & JP,A,63 139 158 (KANEBO LTD) 10 June 1988 see abstract	1-16
A	EP,A,0 232 199 (C.I.R.D.) 12 August 1987 see claims	1-16

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. CH 9200082
SA 58433**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 25/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3863007	28-01-75	None	
CH-A-342700		None	
US-A-2874090		None	
US-A-3175950		DE-A- 1492437 FR-A- 1295710	15-01-70
EP-A-0232199	12-08-87	LU-A- 86258 AU-B- 597329 AU-A- 6780687 JP-A- 62190154 US-A- 4927928	03-09-87 31-05-90 23-07-87 20-08-87 22-05-90

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

PCT/CH 92/00082

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">CIB 5 A61K7/44</div>		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A61K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	US,A,3 863 007 (P.L. WARNER) 28 Janvier 1975 voir revendications ---	1-16
X	CH,A,342 700 (KNOLL AG CHEMISCHE FABRIKEN) 29 Décembre 1955 voir revendications ---	1-16
X	US,A,2 874 090 (D.X. KLEIN) 17 Février 1959 voir revendications ---	1-16
X	US,A,3 175 950 (M.E. ABRAHAM) 30 Mars 1965 voir revendications ---	1-16
	-/-	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25 SEPTEMBRE 1992</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">14-10-92</div>	
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">SANCHEZ GARCIA J.M.</div>	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Categorie ¹⁵	Identification des documents cites, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 391 (C-537)(3238) 18 Octobre 1988 & JP,A,63 139 158 (KANEBO LTD) 10 Juin 1988 voir abrégé	1-16
A	EP,A,0 232 199 (C.I.R.D.) 12 Août 1987 voir revendications	1-16

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

CH 9200082
SA 58433

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 25/09/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3863007	28-01-75	Aucun	
CH-A-342700		Aucun	
US-A-2874090		Aucun	
US-A-3175950		DE-A- 1492437 FR-A- 1295710	15-01-70
EP-A-0232199	12-08-87	LU-A- 86258 AU-B- 597329 AU-A- 6780687 JP-A- 62190154 US-A- 4927928	03-09-87 31-05-90 23-07-87 20-08-87 22-05-90

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

Les N-phényl-benzamides protecteurs contre les effets nocifs de la lumière ultra-violette

La lumière solaire, au niveau de l'écorce terrestre, comprend une partie de lumière ultra-violette dont le spectre s'étend de 280 à 400 nm. Les radiations de longueur d'onde plus courte sont retenues par la couche d'ozone circumterrestre, dans la haute atmosphère.

La lumière ultra-violette des courtes longueurs d'ondes à 280 nm est appelée UV-C, de 280 à 320 nm UV-B et de 320 à 400 nm UV-A.

L'irradiation d'un organisme vivant par les UV-C est létale; l'irradiation par les UV-B est toxique, provoquant de l'érythème et des lésions du stratum corneum: l'irradiation par les UV-A provoque le brunissement de la peau en induisant la mélanogenèse dans les mélanocytes. La mélanine formée à partir de la dopamine provenant de la tyrosine est transférée dans les kératocytes. Le brunissement rend l'épiderme moins sensible à l'effet toxique des UV-A qui pénètrent dans le derme. Il n'empêche cependant pas les UV-A de provoquer le vieillissement de la peau et l'induction de carcinomes cutanés.

La quantité de UV-A parvenant sur la surface terrestre est env. 1000 fois plus importante que la quantité de UV-B.

L'organisme humain, en particulier les téguments (peau et cheveux) doit être protégé contre les effets néfastes des radiations UV-A et UV-B de la lumière solaire et cela d'autant plus que la population est de race blanche et qu'elle vit sur des continents à forte exposition solaire ou qu'elle s'expose momentanément à de fortes irradiations solaires.

Pour réaliser cette protection on a créé des produits cosmétiques, appelés filtres ou écrans solaires, contenant des substances inorganiques ou organiques qui réfléchissent ou absorbent respectivement la lumière UV-A et UV-B. Les substances minérales sont le talc, l'oxyde de zinc et l'oxyde de titane, on les appelle des écrans solaires. On leur préfère pour l'esthétique des solutions translucides ou laiteuses de molécules organiques, les filtres solaires, en solution dans des crèmes, des laits, des lotions, des huiles, des gels, à raison d'une concentration de 0,5 à 10 %. Les molécules organiques sont choisies en fonction de leur pouvoir d'absorption de la lumière ultra-violette UV-A et UV-B et de leur innocuité.

Dans le tableau I nous présentons les principaux filtres solaires commercialisés, en indiquant leur longueur d'onde maximum de leur spectre d'absorption UV A et UV-B (λ max.) et l'intensité de leur pouvoir d'absorption des UV-A et UV-B, exprimé en coefficient d'extinction moléculaire (ϵ max.), leur appartenance à la classe des UV.

Tableau I

<u>filtres</u>	<u>η max.</u> (nm)	<u>ϵ max</u>	<u>UV</u>
1) acide para-amino-benzoïque	283	15300	B
2) para-diméthylamino-benzoate d'octyle	311	27300	B
3) 4-méthoxy-2-hydroxy-benzophénone	288	14000	B
	325	9400	A
4) 4-méthoxy-2-hydroxy-3-sulfo-benzophénone	286	13400	B
	325	8400	A
5) 2,2'-dihydroxy-4-méthoxy-benzophénone	284	13270	B
	327	10440	A
6) 4-méthoxy-cinnamate de 2-éthyl-héxyle	311	23300	B
7) 4-méthoxy-4'-n-butyl-dibenzoyl-méthane	358	34720	A

solvant: éthanol

Les préparations cosmétiques contiennent presque toujours un mélange de filtres UV-A et UV-B, afin de réaliser la plus large protection possible.

Les qualités idéales des filtres solaires UV-A et UV-B sont les suivantes:

- 1) une absorbabilité de la lumière UV-A et UV-B supérieure à ϵ max. 20000,
- 2) une bonne photostabilité,
- 3) une bonne stabilité chimique,
- 4) une bonne fixation au stratum corneum,
- 5) une bonne incorporation à la composition cosmétique,
- 6) une bonne innocuité,
- 7) ne pas tacher.

La présente invention concerne des substances organiques utilisables en qualité de filtre solaires, d'écrans solaires, de protecteurs des denrées alimentaires et des matériaux contre les altérations provoquées par la lumière ultra-violette.

La structure de ces substances organiques a été choisie en fonction

- 1) de leur grand pouvoir absorbant la lumière UV-A et UV-B (ϵ max supérieur à 20000),
- 2) de leur photostabilité,
- 3) de leur parentée à des substances déjà utilisées comme filtres

solaires, dont on a reconnu à l'échelle mondiale, leur innocuité sanitaire,

4) leur résistivité en milieu aqueux,

5) leur appartenance à une même famille de composés dont de faible variation permet de moduler leurs propriétés UV-A et UV-B.

Une bonne absorbabilité des lumières UV-A et UV-B requiert de la part des substances organiques un degré d'insaturation qui augmente en passant des structures UV-B aux structures UV-A.

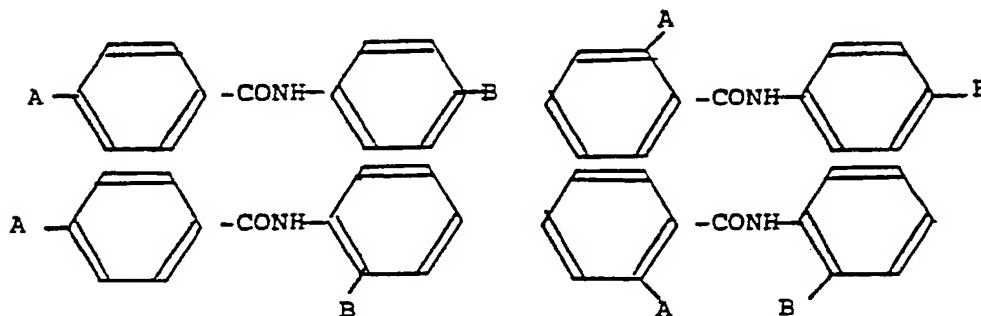
La modulation des propriétés absorbantes, exprimées en ϵ_{max} , requiert aussi la présence de fonctions organiques à effet inductif (donneur d'électrons) sur le système insaturé, par ex. les fonctions alkoxy, hydroxy, amino, alkylamino, et en position favorable par rapport à ces fonctions des groupements d'atomes (attireurs d'électrons), par ex. les fonctions carboxy, carboalkoxy, carbamides, cétonique, sulfonique, nitrile.

Les structures insaturées au carbone, non cyclique, par ex. les dérivés de l'éthylène, subissent l'isomérisation cis-trans, dont souvent l'équilibre est déplacé par la lumière ultra-violette vers l'isomère géométrique au pouvoir absorbant le plus bas. Une insaturation entre deux restes aromatiques réalisée par deux carbones n'est donc pas souhaitable. Par contre, une fonction comprenant deux centres polarisables entre deux restes aromatiques est susceptible de créer une conjugaison dont l'état excité par les photons ultra-violets pourrait être d'énergie relativement peu élevée par rapport à l'état fondamental. Cet effet provoquera selon les fonctions présentes un déplacement hypsochromique ou bathochromique voire auxochromique des valeurs spectrales c-à-d il permettra le choix d'une structure appropriée pour la préparation d'un filtre solaire souhaité.

Nous avons choisi pour la fonction intermédiaire, polarisable, entre deux restes aromatiques, la fonction-CONH-, réalisant les N-phénylbenzamides dont quelques unes sont déjà connues. Leur pouvoir d'absorbant entre 280 et 350 nm (UV-B et UV-A) est très élevé et la position de leur λ_{max} peut être choisie en vertu du choix des fonctions donneur et accepteur d'électrons placées séparément sur chacun des cycles aromatiques. Pour la raison de la meilleure transmission de cet effet à travers toute la molécule, nous préférons les positions para et ortho par rapport à la place de la fonction -CONH- intermédiaire.

Les quatre structures générales des N-phényl-benzamides de l'invention sont représentées dans le tableau II,

Tableau II



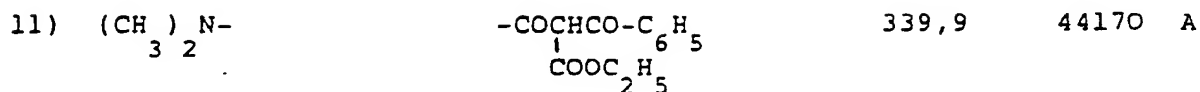
Lorsque à partir de la fonction donneur d'électron A, la fonction B accepteur d'électron permet d'étendre la polarisation à l'autre reste aromatique, l'effet bathochromique s'accroît (déplacement dans les UV-A); lorsque la fonction A est moins donneur d'électrons l'effet hypsochromique se manifeste (déplacement dans les UV-B).

Ainsi, dans la même famille de substances, les N-phényl-benzamides, on peut confectionner un filtre solaire à très fort pouvoir absorbant de la lumière ultra violette choisie. Ces propriétés confèrent à ces N-phényl-benzamides, comme filtres solaires, une qualité de protection que l'on ne connaît pas chez les filtres solaires commercialisés (voir tableau I).

Dans le tableau III nous présentons les valeurs de λ_{max} et de ϵ_{max} pour une série de N-phényl-benzamides de l'invention, en fonction de la nature des substituants A et B,

Tableau III

A	B	λ_{max}	ϵ_{max}	UV
1) H-	-COOC ₂ H ₅	283,7	29289	B
2) CH ₃ -O-	-COOC ₂ H ₅	292,5	40360	B
3) H ₂ N-	-COOC ₂ H ₅	293,4	34470	B
4) (CH ₃) ₂ N-	-COOC ₂ H ₅	329,9	44430	A, B
5) (CH ₃) ₂ N-	-H	315,5	35160	B
6) (CH ₃) ₂ N-	-COCH ₃	321,7	36110	B
7) (CH ₃) ₂ N-	-C≡N	330	43300	A
8) (CH ₃) ₂ N-	-SO ₃ H	345	28249	A
9) (CH ₃) ₂ N-	-CONHCO-C ₆ H ₅	324	46480	A, B
10) (CH ₃) ₂ N-	-CONHCO-C ₆ H ₄ -NHCO-C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	325	66100	A, B



solvant: méthanol

La protection exercée par un filtre solaire s'évaluant d'abord par la valeur de son coefficient d'extinction moléculaire (ξ) dans UV-A et UV-B, nous donnons dans le tableau IV les ξ des N-phényl-benzamides, N-(4-(N-benzoyl-carboxamido-phényl)-4-diméthylamino-benzamide, N-(4-benzoyl-malonyl éthyl ester-phényl)-4-diméthylamino-benzamide en solution, ensemble dans le méthanol ($10^{-5}M$).

Tableau IV

$\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}$	ϵ_{max}	$\lambda_{\text{max.}} \text{ (nm)}$	$\epsilon_{\text{max.}}$
280	41000	340	74500
290	46000	350	52000
300	55000	360	32000
310	66000	370	14920
320	78000		
330	73000		

Dans le tableau V nous présentons les valeurs de ξ max pour une solution dans le méthanol ($10^{-5}M$) de N-(4-carboéthoxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide et de N-(4-sulfo-phényl)-4-diméthylamino-benzamide.

Tableau V

$\lambda_{\text{max. (nm)}}$	$\epsilon_{\text{max.}}$	$\lambda_{\text{max. (nm)}}$	$\epsilon_{\text{max.}}$
280	30970	330	68000
290	30500	340	60000
300	36000	350	42500
310	48000	360	29900
320	60250	370	18300

La photostabilité des N-phényl-benzamides à la lumière ultra-violette a été déterminée par irradiation des solutions dans le méthanol des produits, à une concentration de 10^{-5} M, dans des cuvettes en quartz de 10mm. Ces solutions sont exposées sur un plateau tournant à la lumière d'une lampe Theimer Metallhalogenidstrahler-Vioflight 510 820197. Les durées d'exposition ont été de 15, 30, 45, 60 et 90 min., après quoi les spectres ultra-violets sont réexaminés. Les N-phényl-benzamides se sont révélées photostables.

Les exemples:

La synthèse des N-phényl-benzamides a été effectuée à partir des dérivés appropriés de l'acide benzoïque dont la fonction carboxy a été transformée en chlorure d'acide ou anhydride d'acide ou en esters dit activé, ou en carbazide ou en anhydride mixte ou en dérivé de carbodiimide réagissant avec la fonction amino-phényl substitué ou non, dans un solvant anhydre. Les produits sont cristallisés dans de l'eau puis recristallisés comme indiqué pour chaque N-phényl-benzamide décrite.

Les analyses ont porté sur la composition C, H, N, S; les points de fusion déterminés par l'appareil de Kofler (Reichert), les spectres ultra-violets ont été déterminés avec le spectrophotomètre Cary 2300 dans du méthanol, avec des solutions 10^{-5} M de 500 à 200 nm; les spectres IR ont été obtenus avec un spectrophotomètre 735 B de Perkin-Elmer

Exemple 1 N-(4-carboéthoxy-phényl)-benzamide

$C_{16}H_{15}NO_3$ (269), H_2O F. recrist. dés 138 (prismes), F. 150-151,
 UV(nm): 380 370 360 350 340 330 320 310 300 290 280
 (ϵ) 130 340 550 820 1080, 2490, 4050 9730 20180 28440 28800
 270
 23600, λ max. = 283,7 ϵ max. = 29280
 IR(nujol): 3300, 1700, 1650, 1600 (doublet), 1530, 1450, 1410, 1330, 1280,
 1185, 1110, 1035, 860, 780, 715 cm^{-1}

Exemple 2 N-(4-carboéthoxy-phényl)-4-méthoxy-benzamide

$C_{17}H_{17}NO_4$ (289), éthanol, F. 181-182°,
 UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300 290 280
 ϵ 350 580 940 1240 1630 3230 6540 19230 34360 40180 34460
 270
 25070 λ max. = 292,5 ϵ max. = 40360

IR(nujol): 3280,1705,1660,1600(doublet),1510(doublet),1410,1285,
1185,1110,1035,855,775 cm^{-1} .

exemple 3 N(4-carboéthoxy-phényl)-4-amino-benzamide

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (284), acétate d'éthyle, F. 77-80°,
UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300 290
 ϵ 380 700 1100 1810 3210 6570 10710 20890 32190 34040
280 270
30190 23040
 $\lambda_{\text{max.}} = 293,4$ $\epsilon_{\text{max.}} = 34470$
IR(nujol): 3400,3330,3180,1680,1670,1620,1590,1510,1280,1170,850,780,
730 cm^{-1} .

exemple 4 N-(4-carboéthoxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (312), éthanol F. 212-214°
UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 440 1700 5800 17510 34920 44430 40240 30250 21360
290 280 270
17380 15330 14860
 $\lambda_{\text{max.}} = 330,$ $\epsilon_{\text{max.}} = 44430$
IR(nujol): 3300,1690,1650,1600,1580,1510,1495,1405,1320(doublet),
1270,1180,1020(doublet),1065,1030,850,830,765,705 cm^{-1} .

exemple 5 N-(4-carboxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (284) H O F. 292-294° déc.
UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 1770 2150 7740 20100 32350 36010 30360 22220
290 280 270
16160 1240 11510 $\lambda_{\text{max.}} = 320$ $\epsilon_{\text{max.}} = 36010$
IR(nujol): 3320,1680(ép.),1660,1615,1600,1510,1430,1330,1310,1205,
970,880,850,805,790 cm^{-1} .

Exemple 6 N-(4-carbo-octyloxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{24}H_{32}N_2O_3$ (396), éther, F.138-140°
 UV:nm 370 360 350 340 330 320 310 300 290
 1510 5830 18050 33670 41130 36310 25900 17170 13390
 ϵ

λ max. = 330,2 ϵ max. = 41130
 IR(nujol): 3300, 1715, 1670, 1620(triplet), 1530, 1420, 1340, 1290, 1200
 1130(doublet), 870, 845, 785 cm^{-1} .

Exemple 7 N-(4-(N-carbo- méthionyl éthyl ester)-phényl)-
4-diméthylamino-benzamide

$C_{23}H_{29}N_3O_4S$ (443), éthanol, F.215-217°
 UV:nm 370 360 350 340 330 320 310 300 290
 1060 4240 14210 30350 41760 40870 32080 23110 17910
 ϵ

280 270 λ max. = 327,2 ϵ max. = 42780
 15300 14840
 IR(nujol): 3300, 1740(doublet), 1640(doublet), 1615, 1600, 1520(doublet),
 1480, 1330(doublet), 1285, 1270, 1218, 1195(doublet), 1040,
 860, 780(doublet), 740 cm^{-1} .

Exemple 8 N-(4-acétyl-phényl)-4-diméthylamino-benzamide
 $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (282), éthanol, F. recrist. 242° F. 275-277° déc.

UV:nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 450 1120 3040 8930 26740 32920 36110 31510 24570
 290 280 270
 19150 15550 14220 λ max. = 321,8 ϵ max. = 36220

IR(nujol): 3300, 1690-1670(triplet), 1615, 1595, 1530-1515, 1420, 1330,
 1310, 1270, 1220, 1195, 1120, 960, 870, 840, 790, 770 (triplet).

Exemple 9 N-(4-méthyl-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{16}H_{18}N_2O$ (254), éther, F.168-170°
 UV:nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 280 540 1140 3270 10510 23900 33910 34670 28310
 290 280
 21780 15490 λ max. = 315,5 ϵ max. = 35520

IR(nujol): 3300, 1630, 1600(doublet), 1520, 1505, 1450, 1400, 1320, 1300
 1240, 1200, 1050, 960, 860 cm^{-1} .

Exemple 10 N-(4-cyano-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{16}H_{15}N_3$ O(265), acétate d'éthyle, F. recrist. dès 200° (longs prismes) F. 224-226°

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 550 1830 6710 19480 35430 43300 37810 27880 19440
 290 280 270
 15190 15660 17690, $\lambda_{\max.} = 330$ $\epsilon_{\max.} = 43300$
 IR (nujol): 3290, 3250, 1645, 1595, 1580, 1505, 1495, 1405, 1320, 1250-1230, 1200, 1180, 1150, 950, 830, 770 cm^{-1} .

Exemple 11 N-(4-sulfo-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{15}H_{16}N_2O_4S$ (320), pas de p. de F. déc.

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 10989 19058 25296 27761 28094 26495 21955 18725 16239
 290 280
 14330 12898 $\lambda_{\max.} = 345$ $\epsilon_{\max.} = 28249$
 IR (nujol): 3200, 1680, 1600, 1540-1500 (triplet), 1320, 1280, 1220-1195 (quadruplet), 1120, 1050, 1030, 930 (doublet), 860 (doublet), 780 cm^{-1} .

Exemple 12 N-(4-sulfamyl-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{15}H_{17}N_3O_3S$ (319), méthanol F. lente recrist. dès 260°
 F. 290-292° déc.

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 480 1050 3050 9570 21790 32390 32850 26690 19560
 290 280
 14380 12300 $\lambda_{\max.} = 320$ $\epsilon_{\max.} = 32850$
 IR (nujol): 3200 (large), 1660, 1620-1605 (triplet), 1550 (ép.) 1520, 1405, 1340, 1320, 1220, 1180, 930, 850, 780, 760 (doublet) cm^{-1} .

Exemple 13 N-(4-benzoyl-malonyl éthyl ester-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{27}H_{26}N_2O_5$ (458), éthanol, F. 156-158°

IR (nujol): 3280, 1720, 1660 (doublet), 1630, 1580-1600, 1530, 1495, (triplet), 1395, 1205-1180, 1175, 1010, 850, 830, 770 cm^{-1} .
 UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 5710 12930 25350 38120 44090 40380 32060 24940 22720
 290 280 270
 21230 20320 17800 $\lambda_{\max.} = 339,3$ $\epsilon_{\max.} = 44170$

Exemple 14 N-(phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240), acétonitrile, F. recrist. dés 165 (prismes) F. 185-186,

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 260 450 1020 3100 10060 23850 33760 33980 27530
 290 280
 20320 13880 $\lambda_{max.} = 315,5$ $\epsilon_{max.} = 35160$

IR (nujol): 3260, 1630, 1605-1590, 1510, 1490, 1440 (doublet), 1320, 1280, 1240, 1205, 1060 (doublet), 855, 830, 770, 690 cm^{-1} .

Exemple 15 N-(2-carboéthoxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{18}H_{20}N_2O_3$ (312), éthanol, F. recrsit. 142 (gros prismes) F. 150-152,

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 720 3420 10960 20900 25720 24240 20020 20790 17320
 290 280
 13140 11140 $\lambda_{max.} = 338$ $\epsilon_{max.} = 26220$

IR (nujol): 3350-3200 (large), 1680 ép., 1650, 1580-1600, 1520 (doublet), 1395, 1370, 1330, 1205, 1170, 1090, 950, 890, 860, 830, 755 cm^{-1} .

Exemple 16 N-(3-carboxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{16}H_{16}N_2O_3$ (284), éthanol, F. 250-252

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 240 510 1060 3090 9840 22680 32380 33380 27930
 290 280
 21410 15070 $\lambda_{max.} = 315,2$ $\epsilon_{max.} = 34056$

IR (nujol): 3270, 1680, 1590-1600, 1510, 1320, 1300, 1255, 1230, 1195, 1050 950, 880, 850, 825, 750 cm^{-1} .

Exemple 17 N-(4-benzoyl-carboxamido-phényl)-4-diméthylamino-benzamide

$C_{23}H_{21}N_3O_3$ (387), éthanol, F. 257-259 déc.

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 315 300
 ϵ 880 1990 5300 13890 29130 43300 46220 44080 31900
 290 280
 25670 21290 $\lambda_{max.} = 323$ $\epsilon_{max.} = 46480$

IR (nujol): 3320, 1690 (doublet), 1610 (doublet), 1520 (doublet), 1400, 1330 (doublet), 1230, 1190, 1135, 870, 790 cm^{-1} .

Exemple 18 Bis-(N-(4-carbonyl-phényl)-4-diméthylamino-benzamide)-
amine $C_{32}H_{31}N_5O_4$ (549), H_2O , F. 230° déc.

UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 550 1640 5930 9490 43360 64700 64700 52820 38366
 290 280 270
 29000 23620 22150 $\lambda_{max.} = 325$ $\epsilon_{max.} = 66100$
 IR(nujol): 3320, 1690(ép.), 1620, 1600, 1520(doublet), 1430, 1330, 1190,
 1270(ép.), 1195, 1070(doublet), 975(triplet), 875, 845,
 790(doublet) cm^{-1} .

Exemple 19 N-(4-hydroxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (256), éthanol, F. 266-268° déc.

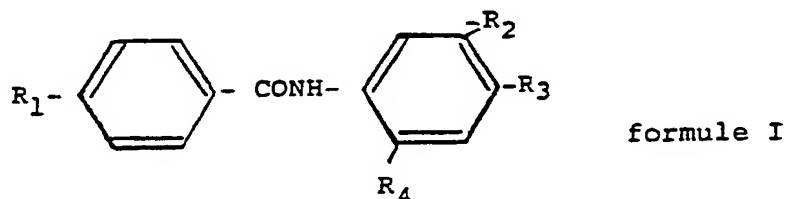
UV: nm 380 370 360 350 340 330 320 310 300
 ϵ 300 620 1320 3550 9600 20930 30320 32040 28120
 290 280
 22850 16550 $\lambda_{max.} = 313,4$ $\epsilon_{max.} = 32520$
 IR(nujol): 3280-3200, 1640, 1600, 1510-1490, 1280, 1240-1205(quadruplet),
 1060-1040, 840(triplet), 770 cm^{-1} .

Exemple 20 N-(2-hydroxy-phényl)-4-diméthylamino-benzamide $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (256), acétate d'éthyle, F. recr. 200°
F. 204-205°

UV: nm 370 360 350 340 330 320 310 300 290
 ϵ 750 2120 6790 17060 29440 35020 32340 25400 18660
 280
 12650 $\lambda_{max.} = 218,6$ $\epsilon_{max.} = 35120$
 IR(nujol): 3400-3300(faible), 1610-1580(triplet), 1515(doublet), 1340,
 1280(doublet), 1250, 1220, 1130, 860(triplet), 760 cm^{-1} .

Revendications

- 1.- Les N-phényl-benzamides de la formule I, utilisés en qualité de filtres solaires et d'écrans solaires en cosmétique, utilisés en qualité d'agents de protection des denrées alimentaires contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette, utilisés en qualité de protecteur des matériaux contre les dégradations dues à la lumière ultraviolette,



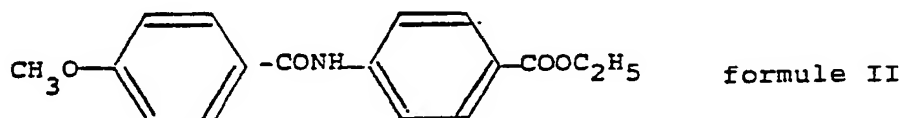
dans laquelle R_1 est un hydrogène, une reste alkyl saturé ou non, ramifié ou non, fonctionnalisé ou non, une fonction amino-primaire, une fonction mono-alkyl-amino, une fonction dialkylamino, une fonction alkoxy, une fonction phénoxy, une fonction hydroxy, une fonction sulfo, une fonction sulfamyl, une fonction cétonique, une fonction halogène,

dans laquelle R_2 , R_3 et R_4 sont un hydrogène, un reste alkyl saturé ou non, ramifié ou non, fonctionnalisé ou non, un carbonyle carboxylique, un ester carboxylique, une carboxamide, une fonction amide avec un acide-aminé, une fonction amide peptidique, une fonction amide avec une amine aromatique, une fonction amide acylés, une fonction cétonique aliphatique, une fonction cétonique lié à un reste aromatique, une fonction cétonique β di-cétonique, une fonction sulfo, une fonction sulfamyl, une fonction sulfoxyde, une fonction sulfone, une fonction amino-primaire, une fonction amino-secondaire, une fonction amino-tertiaire, une fonction alkoxy en C_1 à C_6 , une fonction hydroxy, une fonction nitrile, une fonction halogène, un reste 2-benzimidazole, un reste 2-benzothiazole,

R_2 , R_3 , R_4 peuvent être présents ensemble ou séparément.

Les autres positions aromatiques peuvent être également substituées par des fonctions ou restes qui seraient utiles à l'usage proposé.

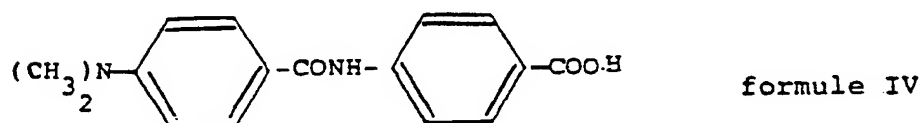
- 2.- Une N-phényl-benzamide de la formule II, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-B, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



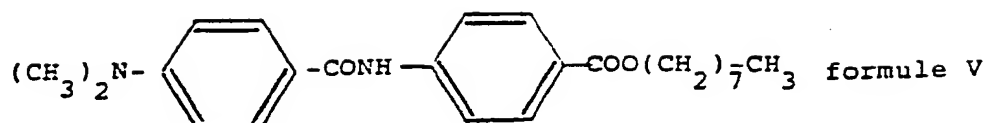
- 3.- Une N-phényl-benzamide de la formule II, caractérisés par ses propriétés de filtre solaire A et B, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



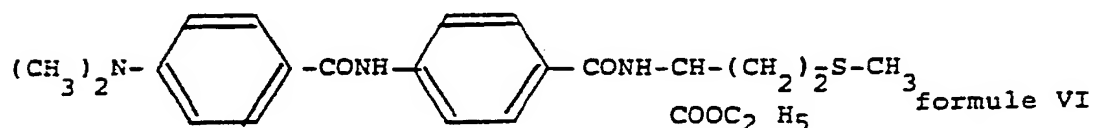
- 4.- Une N-phényl-benzamide de la formule IV, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire A et B, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



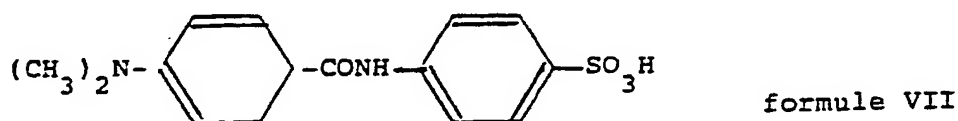
- 5.- Une N-phényl-benzamide de la formule V, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



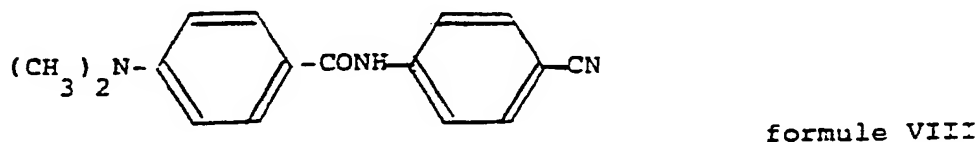
- 6.- Une N-phényl-benzamide de la formule VI, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



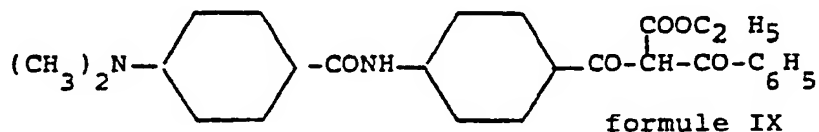
- 7.- Une N-phényl-benzamide de la formule VII, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



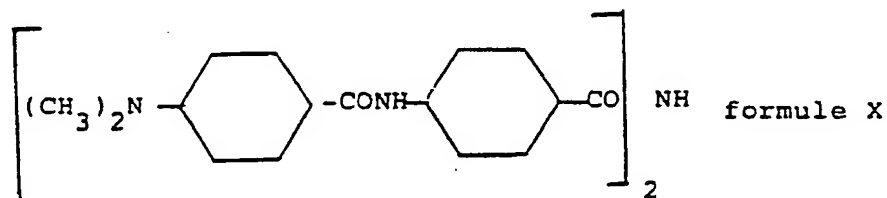
- 8.- Une N-phényl-benzamide de la formule VIII, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



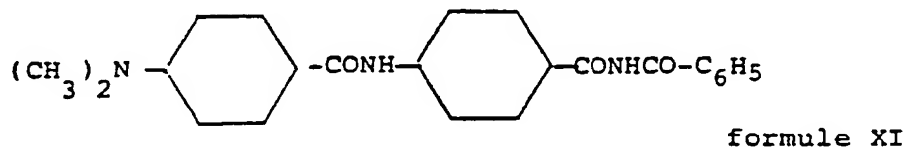
- 9.- Une N-phényl-benzamide de la formule IX, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



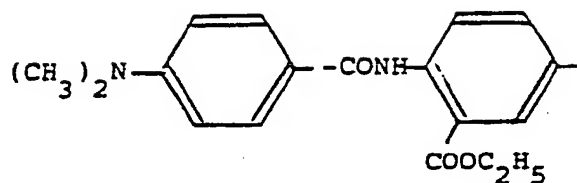
- 10.- Une N-phényl-benzamide de la formule X, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



- 11.- Une N-phényl-benzamide de la formule XI, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,

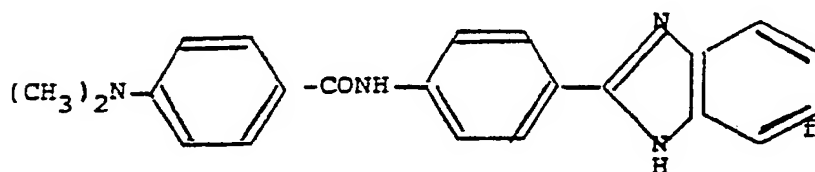


- 12.- Une N-phényl-benzamide de la formule XII, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



formule XII

- 13.- Une N-phényl-benzamide de la formule XIII, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



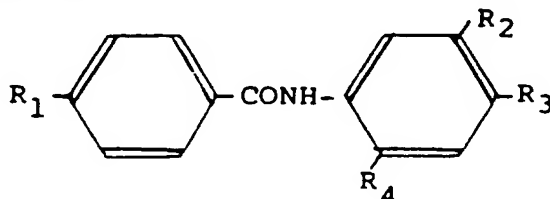
formule XIII

- 14.- Usage selon les revendications de 1 à 13 des N-phényl-benzamides en qualité de filtres solaires UV-A ,UV-B et UV-BA, d'écrans solaires, pour des applications dans toutes les formulations cosmétiques et toutes les formulations pour des applications médicales,
- 15.- Usage selon les revendications de 1 à 13 des N-phényl-benzamides en qualité d'agents de protection des denrées alimentaires contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,
- 16.- Usage selon les revendications 1 à 13 des N-phényl-benzamides en qualité d'agents de protection des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette.

REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau international le 14 décembre 1992 (14.12.92);
revendications 1-16 remplacées par revendications modifiées 1-19 (6 pages)]

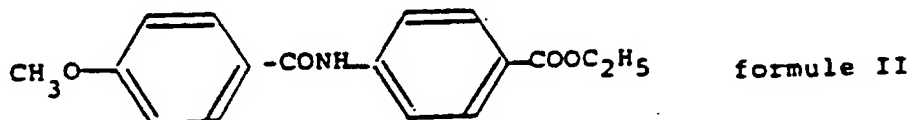
- 1.-Les N-phényl-benzamides de la formule I, utilisés en qualité de filtres solaires et d'écrans solaires en cosmétique, utilisés en qualité d'agents de protection des denrées alimentaires contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette, utilisés en qualité d'agents de protection des matériaux contre les dégradations dues à la lumière ultra-violette,



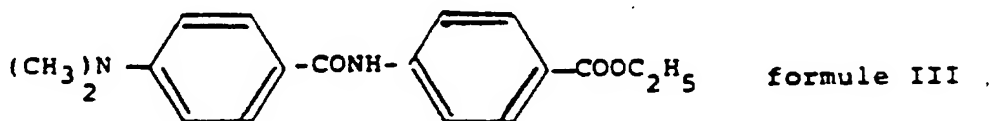
formule I

dans laquelle R_1 est une fonction mono-alkyl-amino dont le reste alkyle est ramifié ou non, fonctionnalisé ou non, une fonction dialkyl-amino dont les restes alkyles sont ramifiés ou non, fonctionnalisé ou non, une fonction alkoxy dont les restes alkyles sont ramifiés ou non, fonctionnalisés ou non, une fonction phénoxy dont le reste phényle est substitué ou non, dans laquelle R_2 est un hydrogène, une fonction hydroxy, une fonction acide carboxylique, une fonction ester carboxylique, une fonction alkoxy dont le reste alkyle a 1-6 atomes de carbone, ramifié ou non, une fonction sulfo, dans laquelle R_3 est une fonction carboxylique ou une fonction carboxylique modifiée: une fonction ac. carboxylique, une fonction ester carboxylique, une fonction carboxamide, une fonction amide avec un acide aminé, une fonction amide peptidique, une fonction amide avec une amine aromatique, une fonction amide N-acylés, une fonction nitrile, une fonction cétonique aliphatique, une fonction cétonique aromatique, une fonction β dicétonique, une fonction sulfo, une fonction sulfamyle, une fonction sulfoxyde, une fonction sulfone, un reste 2-benzimidazole substitué ou non, un reste 2-benzothiazole substitué ou non, dans laquelle R_4 est un hydrogène, une fonction hydroxy, une fonction alkoxy dont le reste alkyle a 1-6 atomes de carbone, une fonction ac. carboxylique ou ses esters dans le cas où R_1 n'est pas un reste alkoxy dont le reste alkyle de 1 à 3 atomes de carbone, Les autres positions aromatiques du reste phényle sur lequel est placé R_1 peuvent être substituées par des fonctions ou des restes utiles aux usages proposés, une fonction hydroxy en position méta par rapport à R_1 .

- 2.-Une N-phényl-benzamide de la formule II, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-B, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



- 3.-Une N-phényl-benzamide de la formule III, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-AB, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



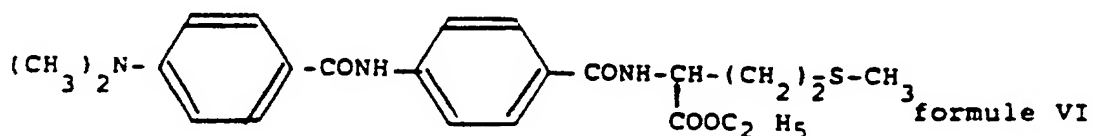
- 4.-Une N-phényl-benzamide de la formule IV, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



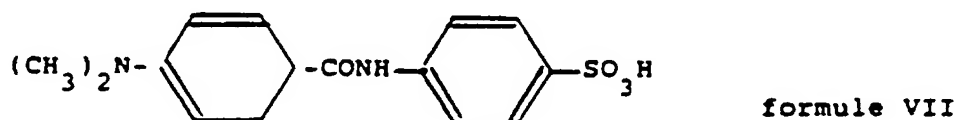
- 5.-Une N-phényl-benzamide de la formule V, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protecteur des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



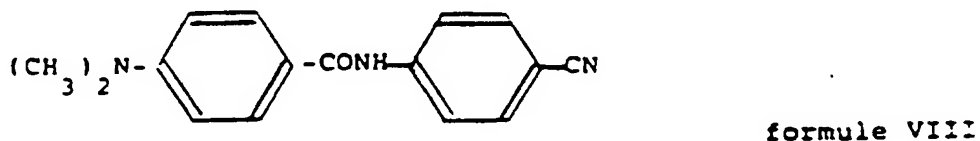
6.-Une N-phényl-benzamide de la formule VI, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



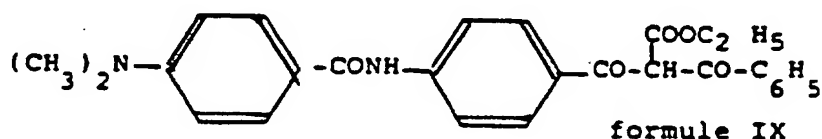
7.-Une N-phényl-benzamide de la formule VII, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



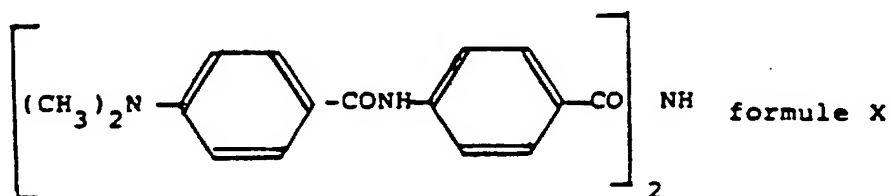
8.-Une N-phényl-benzamide de la formule VIII, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



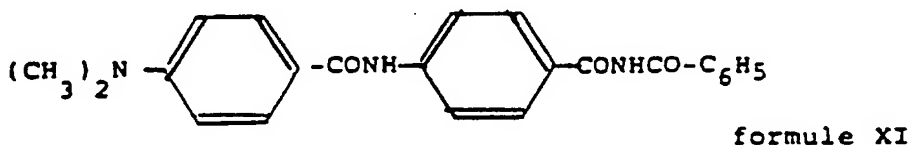
- 9.-Une N-phényl-benzamide de la formule IX, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



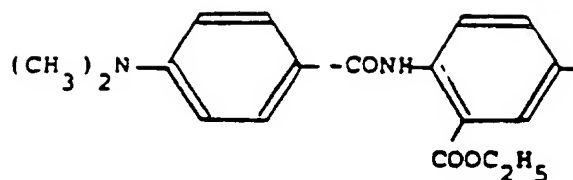
- 10.-Une N-phényl-benzamide de la formule X, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



- 11.-Une N-phényl-benzamide de la formule XI, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,

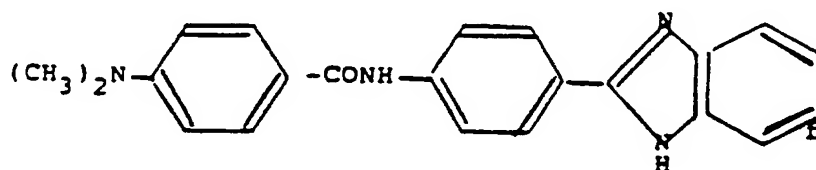


- 12.-Une N-phényl-benzamide de la formule XII, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



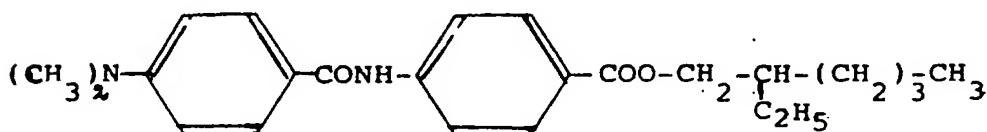
formule XII

- 13.- Une N-phényl-benzamide de la formule XIII, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



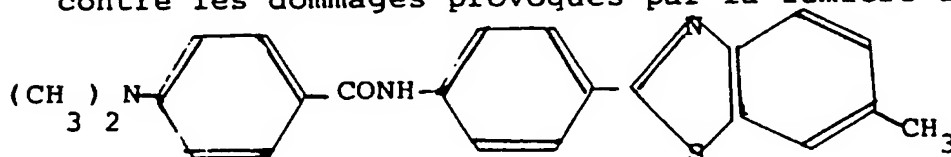
formule XIII

- 14.- Une N-phényl-benzamide de la formule XIV, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



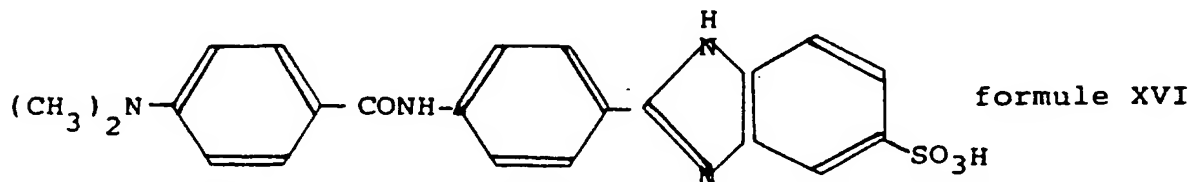
formule XIV

- 15.- Une N-phényl-benzamide de la formule XV, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



formule XV

- 16.-Une N-phényl-benzamide de la formule XVI, selon la revendication 1, caractérisée par ses propriétés de filtre solaire UV-A et UV-B, de protection des denrées alimentaires et des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,



- 17.-Usage selon les revendications de 1 à 16 des N-phényl-benzamides en qualité de filtres solaires UV-A, UV-B et UV-A, UV-B, en qualité d'écrans solaires, pour des applications dans des formulations cosmétiques et des formulations pour des applications médicales,
- 18.-Usage selon les revendications de 1 à 16 des N-phényl-benzamides en qualités d'agents de protection des denrées alimentaires contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette,
- 19.-Usage selon les revendications 1 à 16 des N-phényl-benzamides en qualité d'agents de protection des matériaux contre les dommages provoqués par la lumière ultra-violette.

DECLARATION SELON L'ARTICLE 19

Texte d'explication des amendements

- 1) Les revendications 2 à 13 sont modifiées parce que leur caractère dépendant de la revendication 1, n'est pas indiqué par l'expression "selon la revendication 1",
- 2) la revendication 1 est modifiée pour tenir compte des documents US, A, 3863 007 et CH, A, 342700,
- 3) les revendications 14, 15, 16 nouvelles sont dépendantes de la nouvelle revendication 1,
- 4) la nouvelle revendication 1 est en accord avec la description.

La description et les revendications illustrent l'invention suivante: l'aide 4-diméthyl-amino-benzoïque et l'acide 4-amino-benzoïque sont des filtres solaires UV-B usuels.

Leurs mélanges ne font qu'additionner leurs propriétés de filtre solaire respectives.

Nous constatons que leur condensation, par formation de la liaison amide, fournit un chromophore nouveau, absorbant dans la zone UV-A et UV-B du spectre ultra-violet avec un pouvoir d'absorption non encore rencontré chez les filtres solaires connus.

Nous constatons que si nous modifions la fonction acide du reste 4-amino-benzoïque dans les N-(phényl)-4-dialkylamino-benzamides et les N-(phényl)-4-alkoxy-benzamides nous obtenons des produits dont le spectre UV peut être modifié à volonté des UV-B (280-320 nm) aux UV-A (320-360 nm) et que beaucoup de ces produits possèdent les propriétés UV-B et UV-A à la fois. Leurs pouvoirs d'absorption UV se situent entre 40.000 et 60.000 de coefficient d'extinction moléculaire.